

84-173043/28 E37 G04 J07 SAOL 19.11.82  
SANYO ELECTRIC KK (TOKR) \*J5 9093-778-A  
19.11.82-JP-203978 (30.05.84) C09k-05/04  
Compsn. for absorption type freezer - contg. lithium halide, water, a  
chromate and a molybdate

E(33-G, 35-P, 35-Q) G(4-B1) J(7-A8)

130

84-073022

Compsn. contains (1) a lithium halide as an absorbent, (2) water  
as cold medium, (3) a chromate and (4) a molybdate.

(1) is e.g. LiBr, LiCl. (3) includes e.g. Li, Na or K chromate. (4)  
includes e.g. Li, Na or K molybdate. A mixing wt. ratio of (1) to (2)  
is 30:70-70:30, generally 40:60-60:40. Amts. of (3) and (4) added are  
0.01-0.15 wt.% as chromate ion and 0.01-0.40 wt.% as molybdate  
ion, respectively. Concn. of (4) is maintained during the operation  
of a freezer. Pref. alkalis e.g. LiOH, NaOH in concn. of 0.005-0.25  
N are added to the compsn. ADVANTAGE - Compsns. does not  
corrode copper and iron and forms only a small amt. of non-  
condensing gas. (3pp Dwg.No.0/3)

Full Patentees: Sanyo Electric KK; Tokyo Sanyo Elec. KK.

①日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭59—93778

⑤Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 09 K 5/04

識別記号

庁内整理番号  
6755—4H

④公開 昭和59年(1984)5月30日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④吸収式冷凍機用組成物

②特 願 昭57—203978

②出 願 昭57(1982)11月19日

⑦発 明 者 樂間毅

群馬県邑楽郡大泉町大字坂田18  
0番地東京三洋電機株式会社内

⑦発 明 者 小平隆志

群馬県邑楽郡大泉町大字坂田18  
0番地東京三洋電機株式会社内

⑦発 明 者 小林直広

群馬県邑楽郡大泉町大字坂田18  
0番地東京三洋電機株式会社内

①出 願 人 三洋電機株式会社

守口市京阪本通2丁目18番地

①出 願 人 東京三洋電機株式会社

群馬県邑楽郡大泉町大字坂田18  
0番地

⑦代 理 人 弁理士 野河信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

吸収式冷凍機用組成物

2. 特許請求の範囲

1. 吸収剤のリチウムハライドと冷媒の水とからなる吸収式冷凍機用組成物であつて、クロム酸塩とモリブデン酸塩とを含有することを特徴とする吸収式冷凍機用組成物。

3. 発明の詳細な説明

この発明は吸収式冷凍機用組成物に関し、詳しくは、リチウムハライド—水系の組成物にクロム酸塩とモリブデン酸塩とを添加してなる、防蝕性の吸収式冷凍機用組成物に関する。

従来吸収式冷凍機用組成物として吸収剤のリチウムハライドと冷媒の水とからなる組成物が用いられているが、この組成物による冷凍機の構造材金属の腐蝕を防止するために種々の防蝕抑制剤が添

加されている。防蝕抑制剤としては、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{MoO}_4^{2-}$ などの $\text{XO}_4^{2-}$ 系 ( $\text{X} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{V}, \text{W}$ ) の酸化剤、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ などの酸化力を有する硝酸系、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ などの還元作用を有する物質により金属の表面に吸着し防蝕抑制をするもの、あるいは有機化合物を金属表面に吸着させて腐蝕を抑制するものなどがある。

この発明の発明者らは、従来より高い防蝕抑制効果があり、かつ長年にわたり有効で安全性の高い防蝕抑制剤を開発するため上記の物質を中心に詳細に研究してきたが、特に上記の $\text{XO}_4^{2-}$ 系防蝕抑制剤についての研究結果からこの発明をなすに至つたものである。

すなわち従来リチウムハライド—水系の吸収式冷凍機用組成物の防蝕抑制剤として、クロム酸塩とモリブデン酸塩とがそれぞれ単独に用いられている。しかしクロム酸塩は不燃性ガスの発生が少ないという利点を有するが、銅や鉄の防蝕抑制について孔食を起す懸念がある。一方モリブデン酸塩は銅や鉄の防蝕抑制作用は優れているが不燃性

ガスの発生が多いという不利な点があり、それぞれ単独では一長一短であり満足すべきものではない。この発明の発明者らは、この2種の腐蝕抑制剤をリチウムハライド-水系の組成物に添加すると、それぞれ単独使用時の利点のみをそなえ、欠点を排除した組成物が得られることを見出してこの発明をなしたもので、吸収剤のリチウムハライドと冷媒の水とからなる吸収式冷凍機用組成物であつて、クロム酸塩とモリブデン酸塩とを含有することを特徴とする吸収式冷凍機用組成物を提供するものである。

この発明によれば、銅および鉄の腐蝕抑制に役れ、しかも不凝縮ガスの発生が少ないという、両腐蝕抑制剤の利点のみを有し欠点をなくした組成物が得られる。

この発明の組成物には酸化力の強いクロム酸塩と比較的酸化力の弱いモリブデン酸塩が含有され、クロム酸塩が吸収冷凍機内面に比較的短時間にクロム化合物の厚い防蝕被膜を形成し、初期の防蝕を行い消費される。これに対しモリブデン酸塩の

吸収剤のリチウムハライドと冷媒の水との比率は30:70~70:30(重量%)であり、一般には40:60~60:40(重量%)であり、これに対してクロム酸塩はクロム酸イオンとして0.01~0.15重量%、モリブデン酸塩はモリブデン酸イオンとして0.01~0.40重量%添加して用いられる。またモリブデン酸イオンの濃度は運転中もこの濃度を保持するよう補充される。これら腐蝕抑制剤は上記濃度範囲未満では前記のような効果を充分に得ることができずまた上記濃度範囲を超えても効果は特に増大せず利点はない。また水酸化リチウムなどのアルカリは0.005~0.25規定程度添加される。

次にこの発明を試験例と実施例によつて説明するがこの発明を限定するものではない。

#### 試験例1

19 mmφの銅パイプ(0.1201)容器中に12 mmφ 100 mmφの銅パイプ(SuP)と下記第1表の各種組成物を入れて密封し150℃で1000時間保持した後、組成物中に溶解した銅と鉄を分析して、腐蝕

反応はゆるやかで徐々にモリブデン化合物の被膜を形成し長期的に機内を防蝕する。

またメンテナンスは、モリブデン酸塩の消費量を測定し、モリブデン酸塩の追加を行えばよく、クロム酸塩は、投入後運転するにつれて比較的短時間に構造材(銅鉄、銅合金など)と反応して消費されてしまうが追加投入の必要はない。この様にメンテナンス時には人体に対し無害であるモリブデン酸塩の追加だけでよく安全性が高い。

この発明の組成物に用いられる吸収剤のリチウムハライドとしては冷媒が水の場合に一般に用いられるものが含まれ、臭化リチウム、塩化リチウムなどが挙げられる。また腐蝕抑制剤のクロム酸塩としてはクロム酸リチウム、クロム酸ナトリウム、クロム酸カリウムなどが挙げられ、モリブデン酸塩としてはモリブデン酸リチウム、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウムなどが挙げられる。またこの発明の組成物には水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを添加することが望ましい。

抑制作用を比較した。

第 1 表

| 腐蝕抑制剤                                  | 銅溶解量<br>(ppm) | 鉄溶解量<br>(ppm) | 備 考        |
|--|---------------|---------------|------------|
| クロム酸リチウム(0.05重量%) + モリブデン酸リチウム(0.2重量%) | 80            | 390           | 良 好        |
| クロム酸リチウム<br>(0.3重量%)                   | 1850          | 1270          | 金属表面に厚い被膜  |
| モリブデン酸リチウム<br>(0.2重量%)                 | 20            | 290           | 不凝縮ガス発生が多い |
| 硝酸リチウム<br>(0.1重量%)                     | 730           | 2900          | 鉄の溶解が多い    |
| ベンゾトリアゾール<br>(0.02重量%)                 | 440           | 3210          | 鉄の溶解が多い    |
| 添 加 せ ず                                | 580           | 3680          | 孔食発生       |

注：吸収剤 - 冷媒：臭化リチウム55重量%水溶液

アルカリ度：水酸化リチウムで0.02規定とした。

溶解量中には沈殿生成物を含む。

上記のように本発明の組成物は、他の組成物と比べて鉄および銅の溶解量が少なく満足すべきものであつて、不凝縮ガスの発生が少ない。

特開昭59- 93778 (3)

要 約

冷却能力が30 RTで材質が銅合金とキルド鋼などの鉄からなる吸収式冷凍器を下記の第2表のような3種の組成物を用いて運転し、組成物中の銅と鉄との分析結果を第1図と第2図に示し、不凝縮ガスの発生量を第3図に示した。

第2表 試験組成物

|   | 吸収剤 - 冷媒           | 腐 蝕 抑 制 剤                            |
|---|--------------------|--------------------------------------|
| A | 臭化リチウム55重量%<br>水溶液 | クロム酸リチウム0.05重量%<br>+モリブデン酸リチウム0.2重量% |
| B | 臭化リチウム55重量%<br>水溶液 | クロム酸リチウム<br>0.3重量%                   |
| C | 臭化リチウム55重量%<br>水溶液 | モリブデン酸リチウム<br>0.2重量%                 |

注：A、BおよびCいずれも水酸化リチウムを添加してアルカリ度を0.02規定とした。

第1～3図から明らかなように、クロム酸リチウムとモリブデン酸リチウムの両者を添加すると、銅と鉄の腐蝕はモリブデン酸リチウム単独の場合と同等に低下し、また不凝縮ガスの発生はクロム

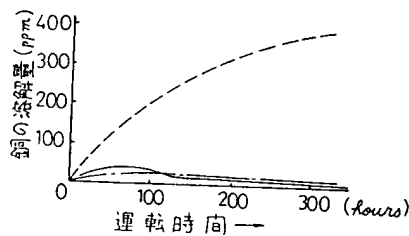
酸リチウム単独の場合と同等に低下し、しかもクロム酸リチウムの金属溶解量が大きいという欠点とモリブデン酸リチウムの不凝縮ガスの発生が多いという欠点が解消されている。

4. 図面の簡単な説明

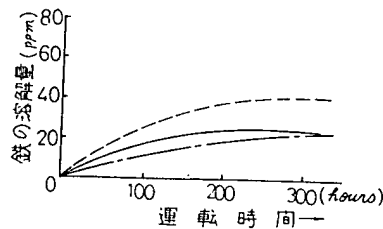
第1図は各種組成物を用いて吸収冷凍機を運転した場合の銅への銅の溶解量の時間的経過を示すグラフ、第2図は鉄の溶解量の時間的経過を示すグラフ、第3図は不凝縮ガス発生量の時間的経過を示すグラフである。

代理人 弁理士 野 河 信 太 郎

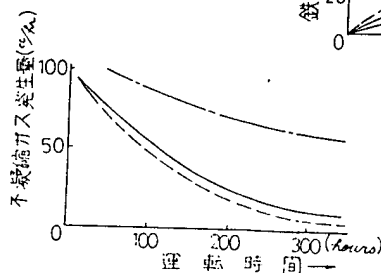
第 1 図



第 2 図



第 3 図



A ————  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  0.05wt% +  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  0.2wt%  
B ————  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  0.3wt%  
C ————  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  0.2wt%